



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „МЕТАЛУРГИЯ НА ЖЕЛЯЗОТО И МЕТАЛОЛЕЕНЕ“

инж. Даниела Любомирова Григорова

**ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ОТПАДНИ ПРАХОВЕ И ШЛАМОВЕ
ГЕНЕРИРАНИ ОТ ДОБИВНАТА ЧЕРНА МЕТАЛУРГИЯ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.9. Металургия (Металургия на черните метали)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Максим Маринов
 доц. д-р инж. Цветан Цанев

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Румен Иванов Петков- Председател
2. проф. д-р инж. Петър Христов Савов- Рецензент
3. доц. д-р инж. Август Василев Хайнаджиев- Рецензент
4. доц. д-р инж. Максим Атанасов Маринов
5. доц. д-р инж. Сорин Георгиев Атанасов

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 117 страници, съдържа 59 фигури и 54 таблици. Цитирани са 172 литературни източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита пред научно жури на заседание на разширен катедрен съвет на катедра „Металургия на желязото и металолеене” при ХТМУ, състояло се на 08.10.2014 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 19.12.2014 г. от 11.00 часа в зала "проф. Асен Златаров", сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

I. Въведение, цел и задачи

Производството на стомана е крайъгълен камък и ключов фактор за световната икономика. През 2012 г. световната индустрия е произвела 1,5 милиарда тона стомана. Производството на стомана в Европейския съюз, базиращо се на схемата доменна пещ – кислородно-конверторна преработка, е приблизително 59,8% от общия добив на стомана, а електростоманодобивното получаване на стомана заема около 40,2%. За последните единадесет години добивът на желязна руда и преработката и до стомана в световен мащаб е нараснала двойно.

С повишаване на количеството произведен продукт (агломерат, чугун, стомана) се повишават и количествата на генерираните прахове и шламове, отпадащи след газоочистните съоръжения в количества от 30-40 kg/t стомана. Натрупването на тези отпадъчни материали води до екологични замърсявания. До момента, значителна част от дисперсните материали генерирани от добивната черна металургия се депонират като отпадък. В последните години се повишава натискът върху стоманодобивните индустрии за намаляване на замърсяващите емисии. Преработването на праховете и шламовете става все по-важно, тъй като съгласно действащото законодателство, Директива 2008/98/ЕО, е необходимо държавите-членки да предприемат съответни мерки за намаляване въздействието върху околната среда и образуването на отпадъци, да оползотворяват отпадъците получени в резултат на производствения процес и да рекултивират съществуващи депа и хранилища.

В дългосрочен план изходните ресурси стават все по-ограничени, а цената на металите нараства, което прави оползотворяването на отпадъчните материали икономически атрактивно.

Съставът и свойствата на отпадъчните материали са тясно свързани с технологията на тяхното генериране. В един завод с пълен металургичен цикъл са налице редица технологично самостоятелни, но организационно свързани производства. Всяко едно от тези производства се характеризира със специфична технология, с характерни процеси и агрегати.

Изборът на метод за индивидуално или комплексно оползотворяване или рециклиране зависи от спецификата на отпадъчния материал и от избраната технология.

За разработване на устойчива технология за оползотворяване на отпадъчните прахове и шламове от добивната черна металургия, както и за избора на подходяща технология за рециклиране е необходима оценка на основните термодинамични и кинетични процеси и извеждане на закономерностите в протичането им. Количественото оценяване по изчислителен път, позволява още преди експериментирането да се определи интервалът, в който определени фактори влияят чувствително върху добива и степента на извличане на ценните компоненти от отпадъчните материали.

Предвид обстоятелството, че по състав тези материали съдържат над 40 % желязо, едно от направленията за тяхното рециклиране е в самия завод.

Екологичен интерес представлява и преработката на железните руди в рудоелектротермични пещи. Електрическата енергия се използва за преработка на желязо от над 100 години. Принципно различие в методите на получаване на необходимата топлина в доменното производство и при производството на чугун в електропещи, се обуславя от различието в конструкциите на агрегатите и технологиите на процесите. По-малката роля на газа като топлоносител прави пещта по-малко чувствителна към неравномерното разпределение на газа по сечението на пещта. Това намалява и изискванията към качеството на шихтата.

Имайки предвид предимствата и недостатъците на руднотермичното преработване, интерес представляват и изследванията свързани с възможностите за електропещно преработване на отпадните прахове и шламове от добивната металургия. В литературата не са открити изследвания по преработка на отпадни прахове и шламове в рудноелектротермична пещ.

Направеният литературен преглед и анализ на научно-техническата и патентна литература показва, че проблемът с цялостното рециклиране на отпадъчните прахове и шламове не е окончателно решен. В литературата не са намерени резултати за използване в аглошихтата на смеси от отпадни дисперсни материали, генерирани от добивната черна металургия в такова количествено съотношение съгласно тяхното получаване от завод с пълен металургичен цикъл и добавка на шлам. Използването в аглошихтата на финодисперсен материал, като шлама от стоманодобивното производство, води до намаляване на газопроницаемостта на спичания слой и вследствие на това може да намали производителността на агломашината. Вредното влияние, би могло да се намали, ако след двустадийно сушене шламът се подава в първичния смесител на аглошихтата, като заместител на техническата вода или предварително се окомква до минипелети, които в последствие се агломерират.

Намирането на метод за ефективно преработване на отпадните прахове и шламове, ще помогне за решаване на екологичните проблеми, които стоят пред всеки действащ металургичен завод, като същевременно с това максимално се използват суровинно-енергийните ресурси.

Теза

Съществуват приложения, които дават възможност за оползотворяване на отпадните дисперсни материали, генерирани от добивната черна металургия. Металургичното оползотворяване на отпадните прахове и шламове, като шихтов компонент в определени количества в агломерационната, доменната или рудноелектротермичната пещ, няма да повлияе съществено върху технологичния процес и върху качеството на крайния продукт. Определянето на максималното количество използван отпаден материал изисква провеждане на редица изследвания.

Цел на дисертационния труд

Целта на настоящия дисертационен труд е да се изследват възможностите за металургично оползотворяване на отпадни прахове и шламове, генерирани от добивната черна металургия на България.

За постигане на поставената цел е необходимо решаването на няколко

основни задачи:

- 1) Да се охарактеризират отпадните прахове и шламове, генерирани от газоочистните съоръжения на добивната черна металургия.
- 2) Да се определят експериментално термодинамичните и кинетични характеристики, валидни за редукцията на отпадните продукти от различните производства на добивната металургия в България.
- 3) Да се построят математични модели на кинетични характеристики на редукционните процеси на отпадъчните продукти при неизотермични условия.
- 4) Да се изчислят теоретично серия от агломерати, съдържащи отпадни дисперсни материали и експериментално да се получат, като се оценят оптималните варианти.
- 5) Да се моделира процесът на получаване на чугун в доменна пещ, като се използват агломерати, съдържащи отпадни материали от добивните производства.
- 6) Да се моделира балансово процесът за получаване на чугун в нискошахтова рудотермична пещ, да се подбере ефективен вариант, с който да се проведат експериментални изследвания за реалното му получаване.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ТЪЛКУВАНЕ

1. Суровини и материали

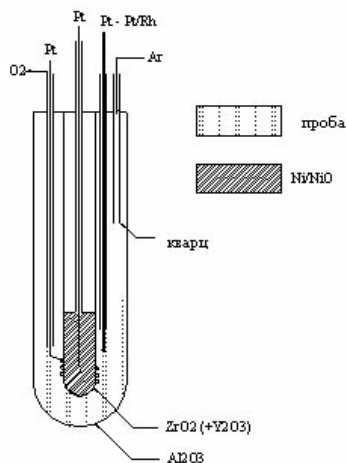
Изследваните в дисертацията отпадни прахове и шламове от добивната черна металургия („Кремиковци" АД) са:

- прах от агломерационно производство - **проба 1**;
- доменен гърлен прах - **проба 2**;
- прах от стоманодобивен конвертор - **проба 3**;
- прах от електростоманодобивна пещ - **проба 4**;
- шлам от хвостохранилище - **проба 5**

2. Методи за изследване

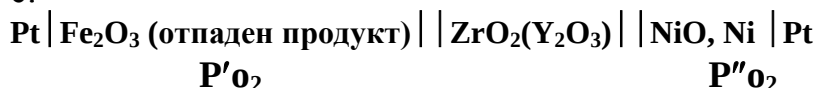
2.1. Изследване термодинамиката на редукция

При изследване на термодинамиката е използвана галванична клетка със сравнителен електрод смес Ni – NiO в съотношение 1:1. Схемата на клетката е представена на фиг 1. Температурата на пещта в реакционното пространство се контролира от две независими термодвойки Pt/Pt + Rh. Използваната



Фиг. 1. Галванична клетка за определяне на окислителния потенциал в системата.

галванична клетка за определяне на отделената се газова фаза при редукцията на отпадните продукти е:



2.2. Изследване на кинетиката на редукция

За изследване на кинетиката на редукцията на отпадните металургични продукти е използван термогравиметричен апарат Дериватограф “МОН” – Унгария.

2.3. Математическо моделиране

Използвани са два метода за построяване на математически модели – регресионен анализ и сплайн апроксимация. Моделите са оценени по най-малката остатъчна сума на дисперсията.

2.4. Моделиране на процеса за получаване на агломерат

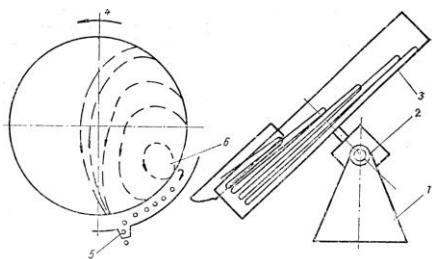
За симулационното моделиране на процеса за производство на агломерат е използван математичен модел, който е използван и в производството, разработен като симулационна компютърна програма “Aglprice”. Шихтовите материали са аналогични на използваните в производствени условия: щабелна смес, възврат, горивна смес и варовик.

2.5. Моделиране на процеса за получаване на чугун в доменни пещи

За анализ на процесите на производство на чугун е използвана симулационна програма “Balprog”. По хода на изчисленията се определят: състава на чугуна, шлаката и гърления газ, материалният и топлинен баланс и прогнозирана производителност.

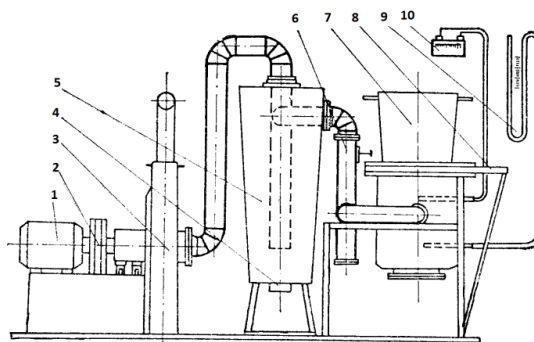
2.6. Физично моделиране на агломерационен процес

При физичното моделиране на агломерационния процес в лабораторни условия за смесване, овлажняване и гранулиране на шихтата е използван дисков лабораторен гранулатор (смесител) представен на фиг. 2. На фигура 3 е показана схема на използваната лабораторна агломерационна инсталация.



Фиг. 2. Схема на лабораторен дисков гранулатор

1 – рама на гранулатора;
2 – опорен лагер; 3 – диск;
4 – посока на въртене;
5 – устройство за разтоварване на пелетите.



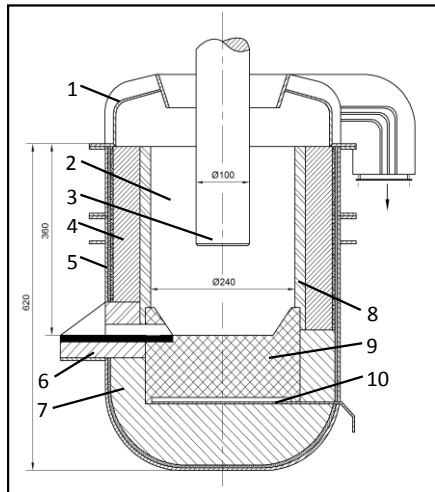
Фиг. 3. Схема на лабораторна агломерационна инсталация

1-електродвигател; 2- съединител;
3- ексхаустер; 4- отвор за чистене на прахоуловителя; 5- прахоуловител, 6- шибър; 7- чаша; 8- платформа; 9- манометър; 10- милivolтметър.

Агломерационната чаша е с квадратно сечение с работни параметри 140x140 mm.

2.7. Физично моделиране на рудотермичния процес

За получаването на чугун от агломерати, съдържащи отпадъчни дисперсни материали от добивната черна металургия, е използвана монофазна електродъгова пещ в Учебно-производствената база към катедра “Металургия на желязото и металолеене” при ХТМУ с мощност на трансформатора 75 kVA (фиг. 4).



Фиг. 4. Схема на монофазна дъгова електропещ:

1- свод на пещта; 2- вана на пещта; 3- електрод; 4- огнеупорна зидария; 5- кожух; 6- улей; 7-шамотни тухли; 8 – магнезитова набивка; 9- набивка от електродна маса; 10- медна серпентина.

3. Оценка на отпадните дисперсни материали от добивната черна металургия

Химичен анализ

Химичният състав е определен в "Независима лаборатория за анализи -2000" ЕООД и в ХТМУ-София. Получените данни са аранжирани с компютърна програма и са представени в таблица

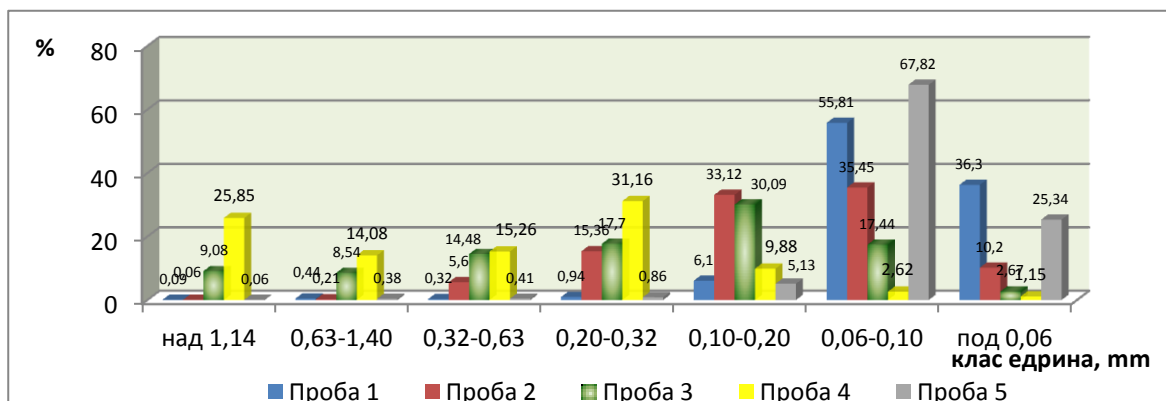
1.

Ситов анализ

Ситовият анализ е извършен съгласно стандартите за вземане и подготовка на проби и определяне на гранулометричния състав. Определянето на гранулометричния състав е съгласно БДС 12866-80. Получ

Таблица 1. Химичен състав на изследваните материали, % (масови).

Компоненти на състава %	проба 1 агломерационен прах	проба 2 доменен прах	проба 3 прах от LD к-р	проба 4 електропещен прах	проба 5 шлам от хвостохранилище
Fe ₂ O ₃	55.36	42.35	62.84	44.32	52.14
FeO	16.48	-	10.26	7.30	13.24
SiO ₂	5.46	12.48	4.75	9.06	3.95
Al ₂ O ₃	1.31	12.11	0.51	0.94	0.54
CaO	5.34	7.72	9.41	15.05	11.14
MgO	0.76	1.03	1.03	4.21	0.91
MnO	1.14	2.10	5.74	11.61	2.47
P ₂ O ₅	0.07	0.13	0.07	0.29	-
ZnO	0.01	-	0.64	4.01	0.97
PbO	1.01	1.55	0.07	1.95	1.08
CuO	0.06	0.04	0.13	0.31	0.03
BaO	2.31	4.09	-	-	-
SO ₃	0.23	0.04	0.08	-	-
зпн.л	4.49	12.00			13.53
S	1.00	0.22	-	-	-
C	4.61	8.18	-	-	-
други	0.36	-	4.47	0.95	0.00



Фиг. 5. Гранулометричен състав на изследваните проби.

Рентгенофазов анализ

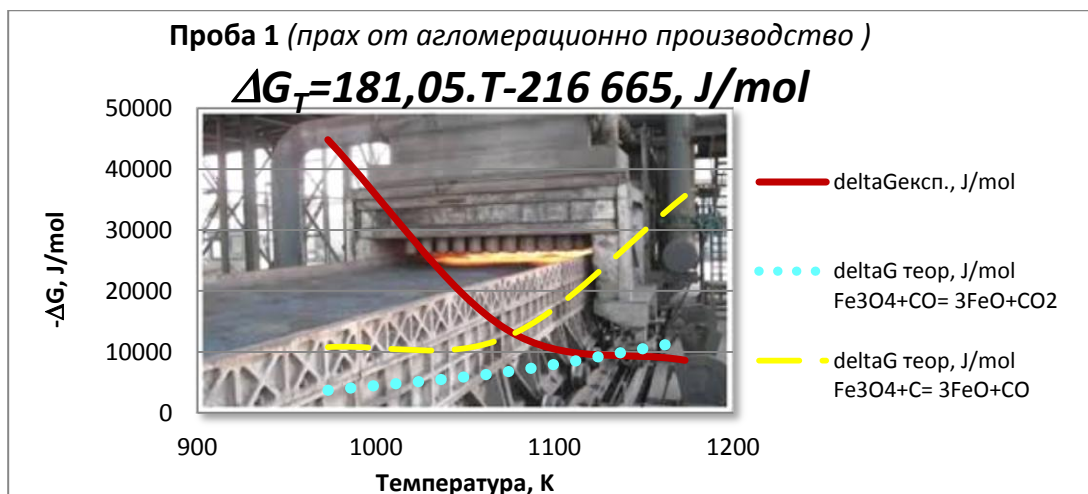
Разглежданите прахове и шламове са сложни оксидни съединения, с по-силно кристална или фино дисперсна структура, изявени като самостоятелни оксиди или като шпинели.

Общото, характерно за всички проби, е преобладаващата магнетитна фаза (Fe_3O_4), характерна за материали със структура от шпинелен тип, а така също и добре изявена кристалност на фазите. Казаното е в корелация с резултатите от проведената магнитна сепарация на пробите (таблица 2), където изключение прави проба № 2, със сравнително ниска стойност на магнитна фракция – 79,47 %. Във всички дифрактограми на изследваните проби се наблюдава наличие на шпинела калциев силикат с обща формула $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. В някои проби този шпинел се регистрира като хидрат $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В проби №№ 1, 2 и 4, присъства като самостоятелна такава и фазата на SiO_2 (кварц).

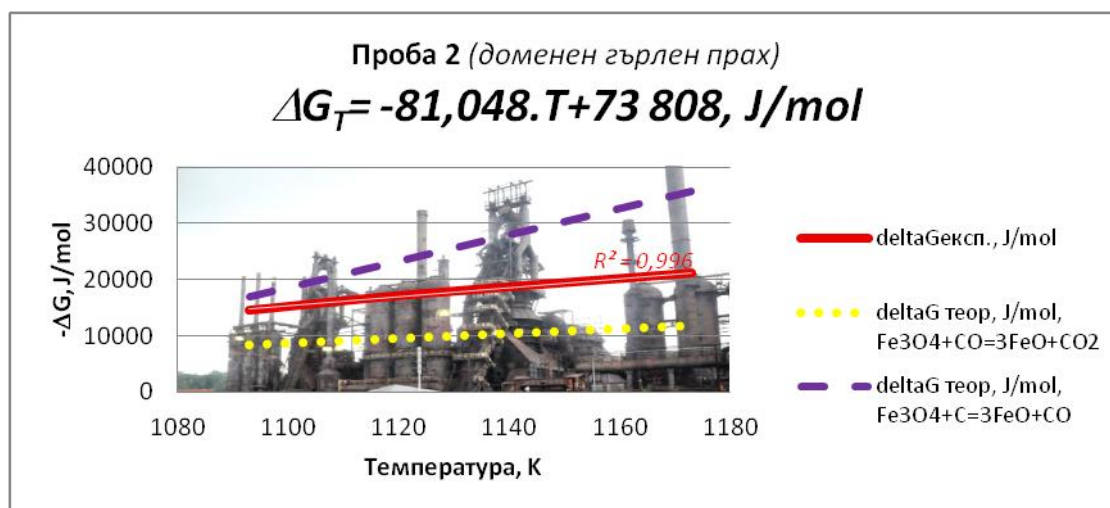
4. Изследване термодинамиката и кинетиката на редукция на отпадъчните прахове и шламове от добивната черна металургия

От проведените експериментални измервания с галванична клетка (фиг.1) е отчетено електродвижещо напрежение (е.д.н) на концентрационните проби. Определен е кислородният потенциал - p_{O_2} на всяка проба. Изследването е проведено при неизотермични условия при постоянно налягане, вследствие на което е определен изобарният потенциал ΔG (енергия на Гибс) на реакциите протичащи в галваничния елемент.

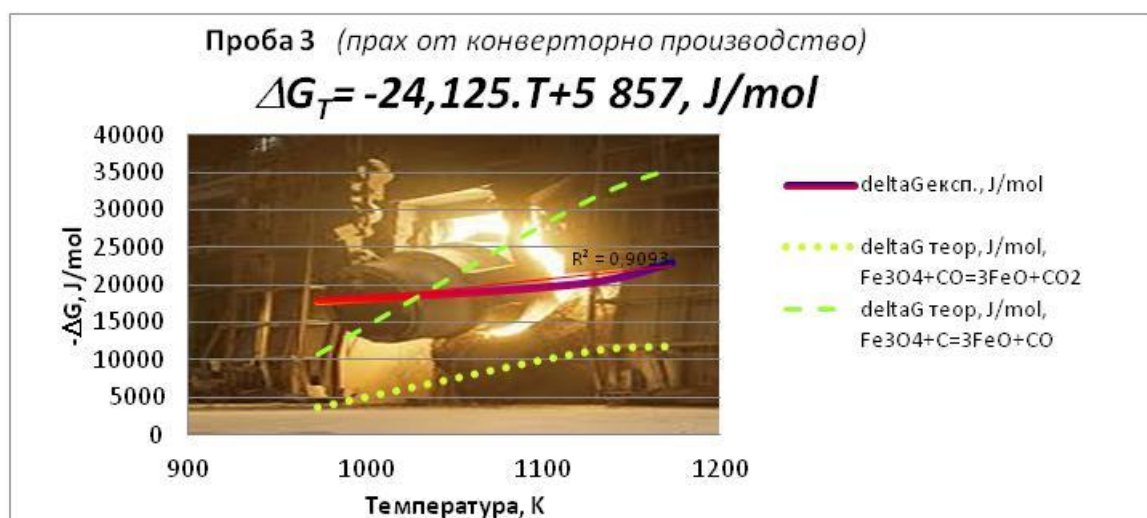
Получените термодинамични резултати от експерименталните измервания на изследваните проби са съпоставени с теоретично изчислените. На представените фигури №№ 6 ÷ 9 са дадени основните термодинамични зависимости на пробите от основните добивни производства на черната металургия смесени със съответното стехиометрично съотношение с редуктор кокс. Проба 5 е отпадна смес със следното процентно съотношение - 33.80 % агломерационен прах, доменен прах - 35.88 %, конверторен прах - 28.32 % и електростоманодобивен прах - 2 %. Процентното съотношение в сместа е подбрано в зависимост от средногодишното им генериране. На фиг. 10 са представени експерименталните термодинамични данни на проба 5. За всички проби е изведена функцията на енергията на Гибс $\Delta G=f(T)$ в температурния интервал 298K – 1173K.



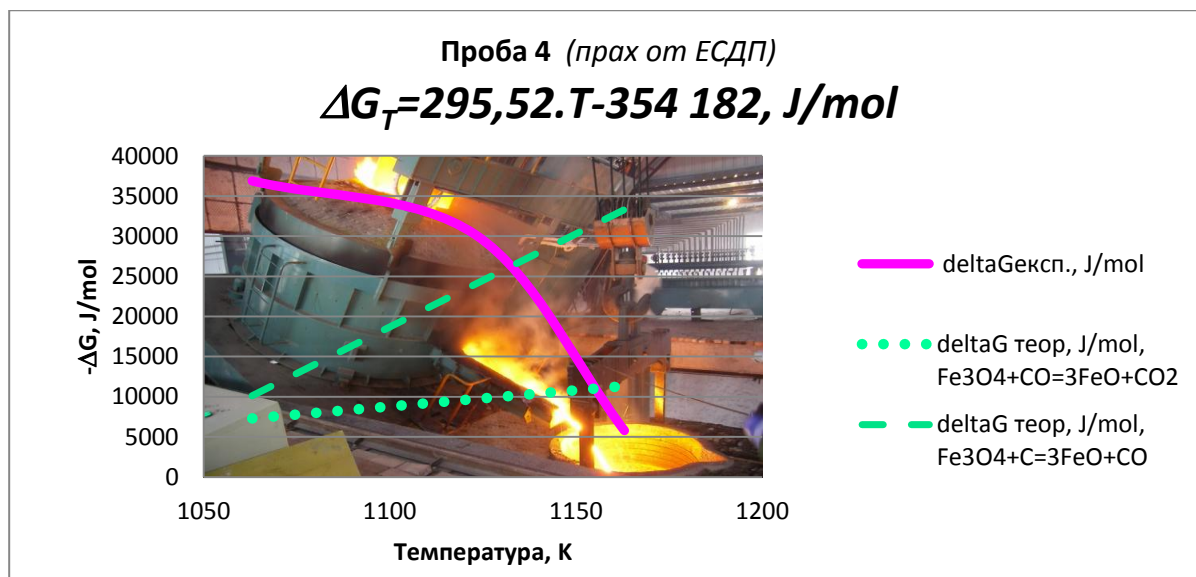
Фиг. 6. Термодинамични резултати за прах от газоочистните съоръжения на агломерационно производство- проба 1.



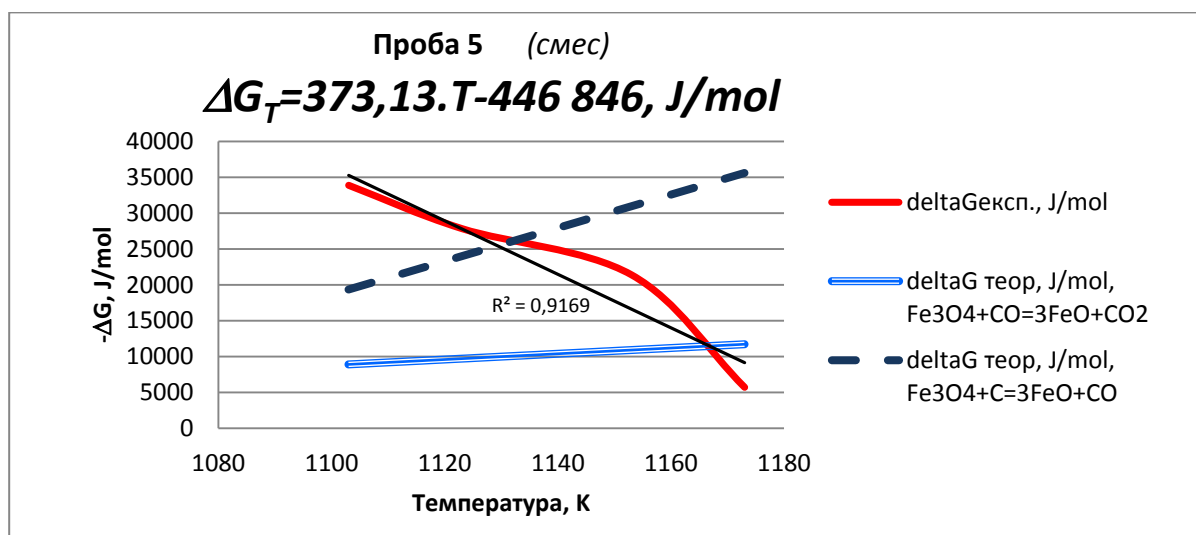
Фиг. 7. Термодинамични резултати за прах от доменно производство - проба 2.



Фиг. 8. Термодинамични резултати за прах от конверторно производство- проба 3.



Фиг. 9. Термодинамични резултати за прах от електростоманодобивно производство – проба 4.



Фиг. 10. Термодинамични данни на проба 5 – смес от проби 1 до 4.

От направените термодинамични изчисления и от експериментално получените резултати за енергията на Гибс е установено, че с повишаване на температурата редукираният процес за проби 2 и 3 протича до образуване на FeO. Проба 2 (доменен прах) съдържа 8% въглерод по изходен състав, който създава допълнителна редукирна среда. В изходния състав на проба 1 се наблюдава високо съдържание на вюститна фаза, която при определените условия е възможно да образува фаялитна фаза. В проба 4 има вероятност термодинамически да се образува цинков ферит. В този случай може да се каже, че термодинамически редукираният процес може да протече само до определена температура. Над тази температура посоката на реакцията се обръща.

Термогравиметричното изследване показва, че при всички проби се наблюдава ясно изразени екзотермични пикове в температурния интервал 743K÷803K. Над тези температури теглото на пробите започва да пада, поради отделяне в газова

смес от CO и CO₂, така че може да се приеме, че това е температурата на начало на редукионния процес.

термодинамични и кинетични характеристики на смеси от отпадни продукти

За определяне на някои термодинамични и кинетични характеристики при редукицията на отпадните продукти са приготвени следните смеси:

- Смес 1 - 88% отпаден продукт от конверторно производство и 12% редутор (Кремиковци АД);
- Смес 2 - 22% отпаден продукт от доменно производство, 68% отпаден продукт от конверторно производство и 10% редутор (Кремиковци АД);
- Смес 3 - 40% отпаден продукт от доменно производство, 40% отпаден продукт от конверторно производство, 8% отпаден продукт от електростоманодобивно производство и 12% редутор (Кремиковци АД);
- Смес 4 - Отпаден прах от електростоманодобивно производство и редутор в съотношение 1:1 (Стомана-Перник);
- Смес 5- Отпаден прах от електростоманодобивно производство и редутор в съотношение 1:2 (Стомана-Перник);
- Смес 6- Отпаден прах от електростоманодобивно производство и редутор 1:2,5 (Стомана-Перник).

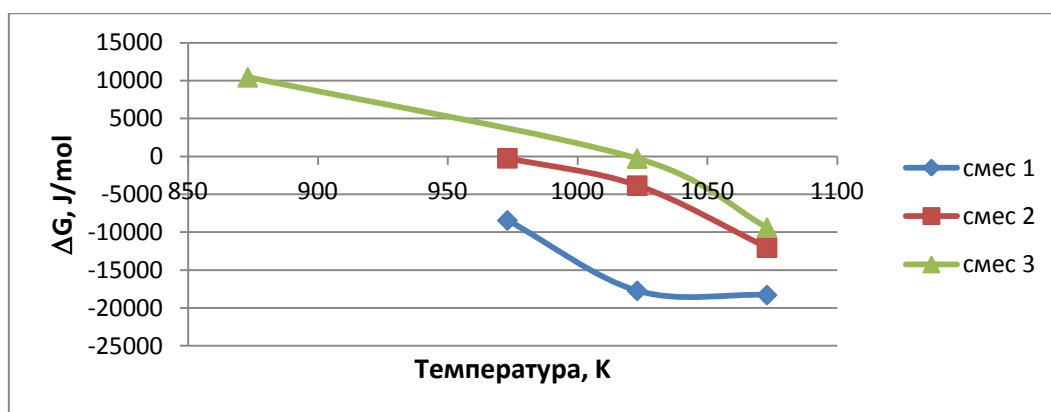
При изготвяне на смесите от отпадъчните материали е използван коксов ситнеж като редутор, съдържащ 88% въглерод.

Въпреки разнородния си състав смес 3 се подава добре на пелетизиране.

Получените термодинамични резултати от измерванията с галванична клетка на изследваните смеси в различни съотношения редутор-отпаден продукт са систематизирани и представени графично. На фиг. 11 са представени термодинамичните резултати на смесите от отпадните продукти характерни за завод с пълен металургичен цикъл, а на фиг. 12 - от отпадния прах от електростоманодобивно производство и редутор в съотношения 1:1, 1:2 и 1:2,5.

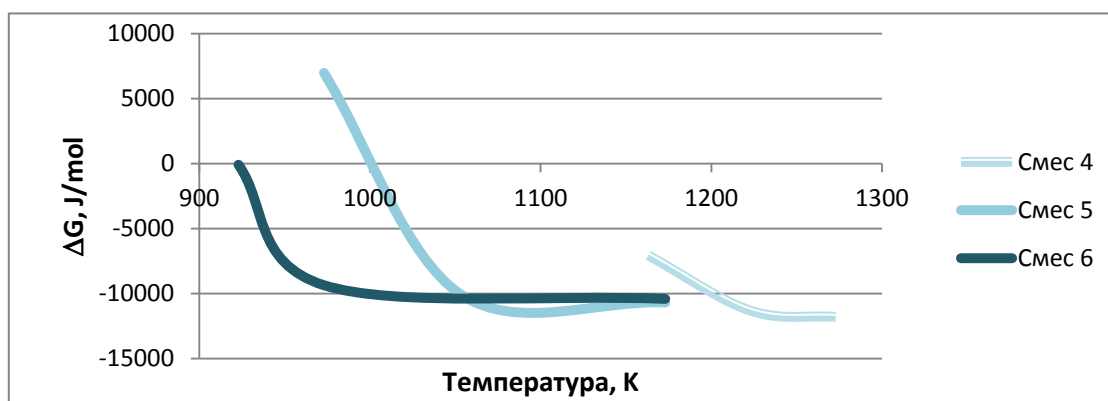
Термодинамичният анализ на протичащите в изследвания температурен интервал 873K -1173K реакции показва, че редукия на отпадните продукт с твърд въглерод протичат главно по схемата $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \alpha\text{Fe}$. Това се потвърждава и от рентгеноструктурния анализ на получените продукти.

За всяка смес е изведено уравнение, което описва зависимостта на експерименталните резултати на изменението на изобарния потенциал във функция от температурата. Изведените уравнения могат да се използват за изясняване на най-вероятното протичане на редукионните процеси при използване на тези отпадни материали или на близки до тях по състав. От получените резултати може да се съди за възможностите за промяна на условията на процеса в насока промяна на посоката на протичане.



Фиг. 11. Експериментални термодинамични резултати на проби от 1 до 3.

Смес 1	$\Delta G_T = -98,416.T + 85866, \text{ J/mol}$	$R^{2*} = 0,7921$
Смес 2	$\Delta G_T = -122,64.T + 130672, \text{ J/mol}$	$R^2 = 0,9640$
Смес 3	$\Delta G_T = -92,793.T + 92099, \text{ J/mol}$	$R^2 = 0,9462$
* (R^2 – коефициент на корелация)		



Фиг. 12. Експериментални термодинамични резултати на проби от 4 до 6.

Смес 4	$\Delta G_T = -43,944.T + 43556, \text{ J/mol}$	$R^{2*} = 0,8626$
Смес 5	$\Delta G_T = -81,777.T + 82634, \text{ J/mol}$	$R^2 = 0,7482$
Смес 6	$\Delta G_T = -42,755.T + 50351, \text{ J/mol}$	$R^2 = 0,9906$
* (R^2 – коефициент на корелация)		

На таблица 3 са представени стойностите от термограмите на ДТА кривите и изменението на теглото на пробите в зависимост от температурата. Тук се наблюдават два ясно изразени етапа, отбелязани на ДТА кривите – първият, с един екзотермичен ефект при 743 К, дължащ се на редукцията на $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ и вторият, с един ендотермичен ефект при 1153 К, дължащ се на прехода $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Тези изменения, при аналогични условия, се доближават до поведението на чистия хематит. Проби №1, №4 и № 5 имат еднаква температура на начало на редукцията 743 К. Тя съответства на температурата на начало на редукцията на чистия хематит ~758 К.

Таблица 3. DTA данни при неизотермични условия.

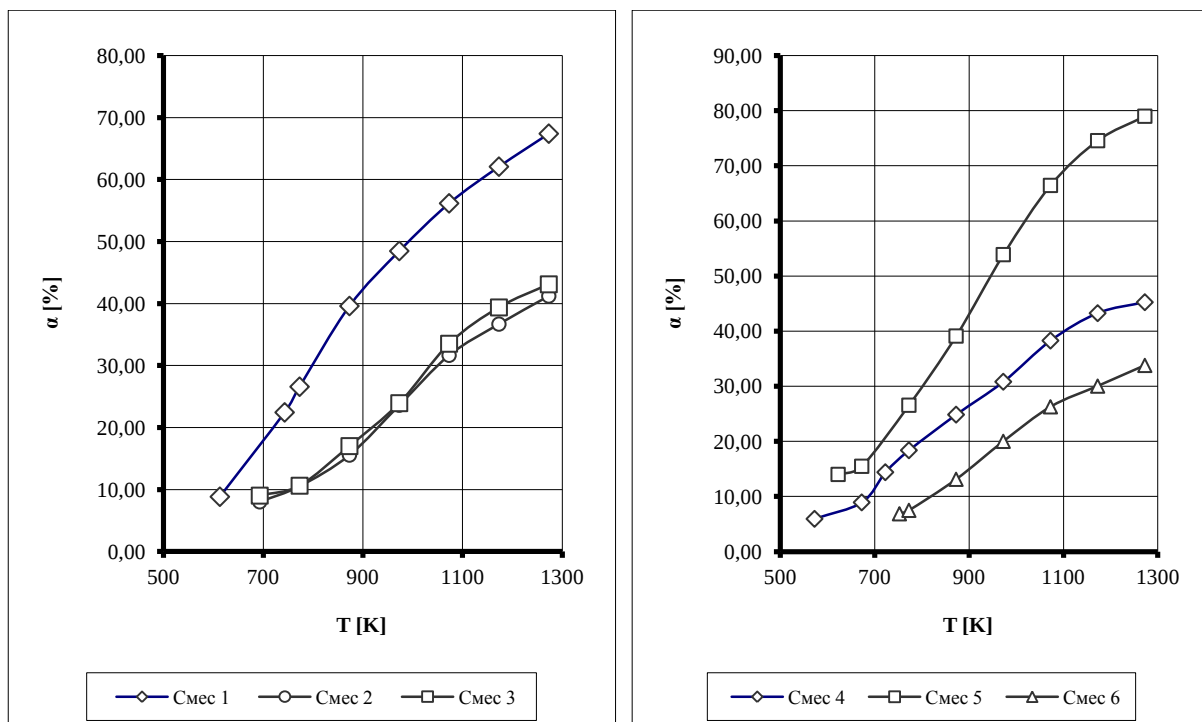
№ смес	Температури на екзотермични ефекти, К	Температури на ендотермични ефекти, К	Температура на начало на редукция, К	Загуба на тегло, %
1.	493 К и 743К	663К,1153К	743 К	21,06
2	843 К	688 К	843 К	17,83
3.	883К	698 К	883 К	14,04
4.	743 К	568К ,1093К	743 К	17,29
5.	743 К	393 К ,633 К, 1153 К	743 К	26,36
6.	843 К	443К	843 К	16,77

кинетични резултати за изследваните смеси

На фиг. 13 е представена зависимостта на степента на редукция от температурата за различните смеси. Най-висока степен на редукция се наблюдава при праховете отпадащи от електростоманодобивното производство в съотношение пробата с редуктор 1:2 и температури между 1273 К и 1423 К. Това ясно се вижда от фиг. 13б. Най-ниска степен на редукция се наблюдава при смес №6 със съотношение прах:редуктор 1:2,5. Последното може да се обясни с това, че съдържащият се в сместа въглерод се изразходва в по-малка степен за редукция, а в по-голямата си степен изгаря. Освен това в смес №6 окислителният потенциал е най-висок, което показва по-голямо количество на CO_2 . То се запазва високо и при $T = 1173 \text{ К}$.

При смесите, получени от отпадните продукти от завод с пълнен металургичен цикъл, фиг. 13а, най-висока степен на редукция се наблюдава при смес № 1, докато при смеси № 2 и 3 степените на редукция са близки. Добавянето на електростоманодобивен шлам в смес № 3 не влияе съществено върху степента на редукция. Температурата е най-ефективният параметър при карботермичната редукция на отпадъчните продукти. Може да се постигне степен на редукция около 90 % при температури около 1373 К.

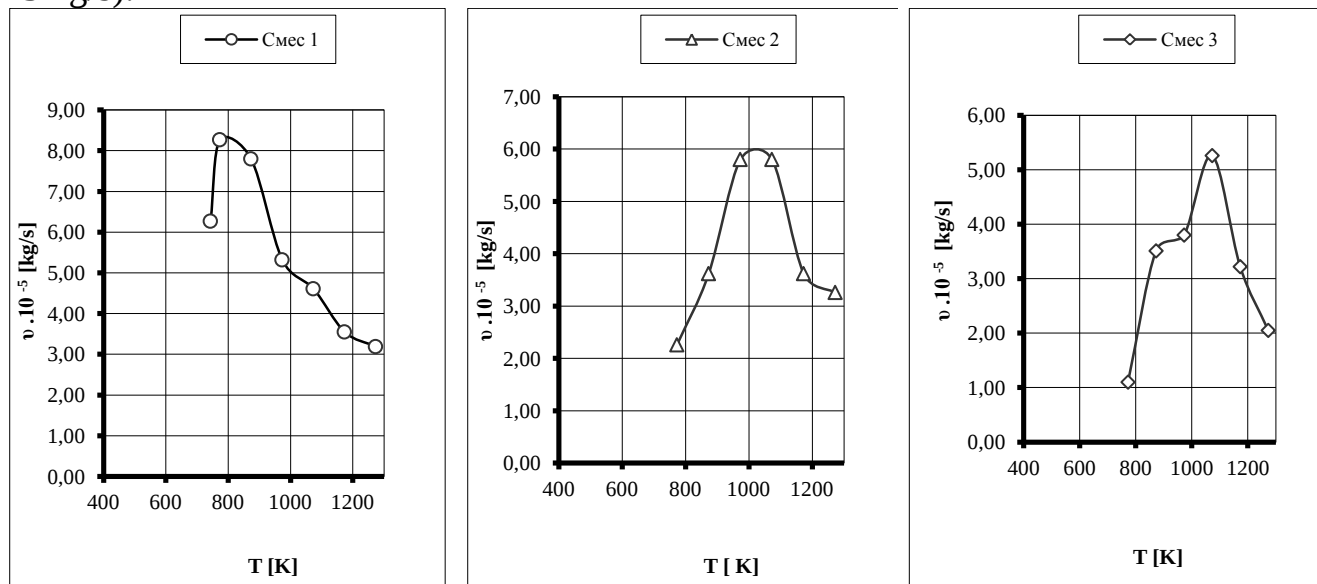
Кинетичните криви, показващи изменението на скоростта на редукция в зависимост от температурата, за смесите от завод с пълнен металургичен цикъл са представени на фиг. 14. И при трите смеси се наблюдава по един ясно изразен максимум.



Фиг.13. Зависимост на степента на редукция от температурата.

а) за изследвани смеси от 1 до 3 | б) за изследвани смеси от 4 до 6

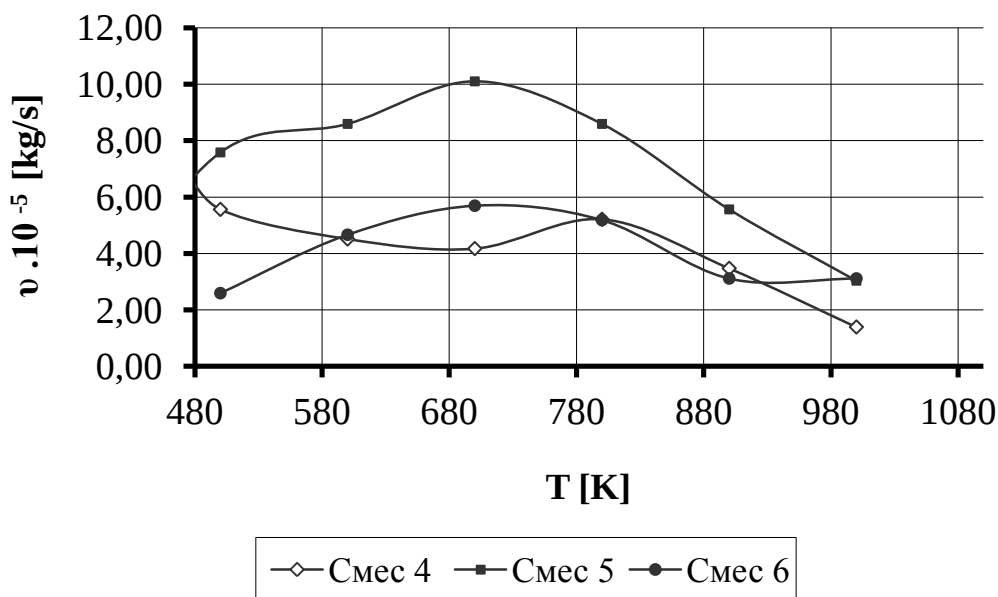
Максимумите, свързани с редукцията на хематит до магнетит се изтеглят към по-високите температури, където е по-малка скоростта на редукционния процес. С най-голяма скорост протича редукционният процес в смес №1 ($v = 8,27 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$), следва в смесите №2 ($v = 5,80 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$) и №3 ($v = 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$).



Фиг. 14. Зависимост на скоростта на редукция от температурата за смеси от 1 до 3

На фиг. 15 е представена зависимостта на скоростта на редукционния процес на електростоманодивния прах в различните количествени съотношения с използвания редуктор. Скоростите на редукция за смеси №4 и №5 в

температурния интервал $T = 723\text{K} \div 773\text{K}$ са близки. Скоростта за смес №4 достига максимум, след което започва да пада. Този максимум отговаря на редукцията на хематита до магнетит.



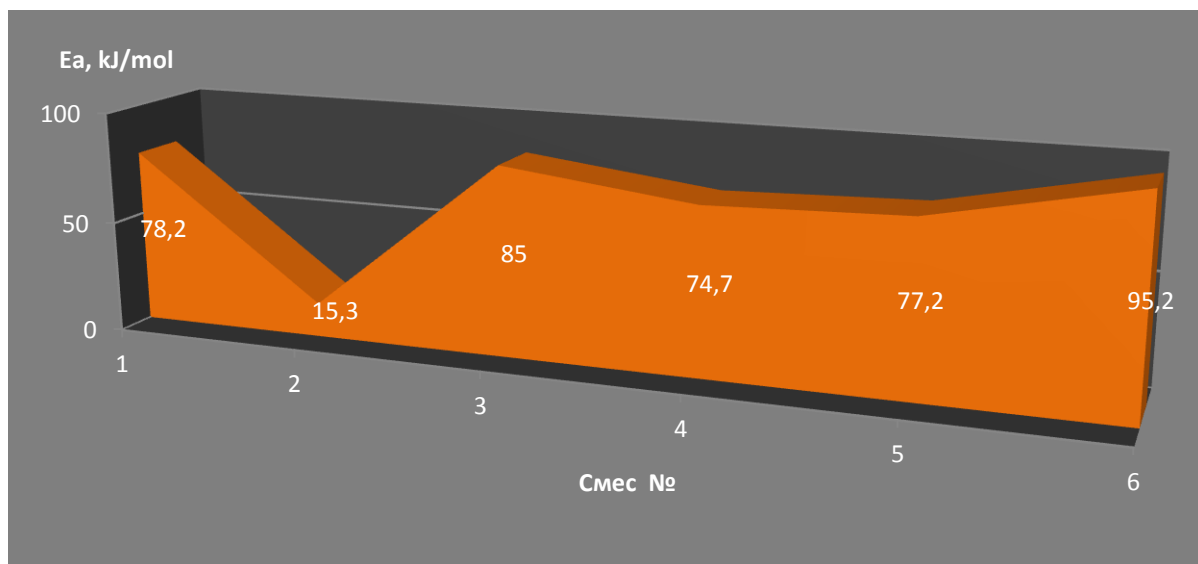
Фиг. 15. Зависимост на скоростта на редукция от температурата за смеси съдържащи отпадъчни прахове от електростоманодобивно производство

Скоростта на редукция на смес №5 продължава да нараства и достига максимум $v = 10,10 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$, която отговаря на редукцията на магнетита до вюстит. На кинетичната крива за смес №6 се наблюдава само един максимум, а редукционният процес протича с малка скорост. Въпреки, че количеството на редуктора е доста по-голямо, то голяма част от него изгаря, а само малка част участва в редукционния процес. Това се вижда и от ниската стойност на степента на редукция за тази смес $\alpha = 33,81\%$

Активиращата енергия, определяща характера на протичащите процеси при изследваните проби е представена на фиг. 16. Стойностите на активиращата енергия при редукция на смес от отпадни продукти от доменно и конверторно производство е $15,3 \text{ kJ/mol}$, което е значително по-малко от тези на останалите изследвани смеси. Това показва, че процесите при тази проба протичат във външно дифузионната област. За да се увеличи скоростта на процесите е необходимо да се увеличи скоростта на газовия поток и да се повиши степента на турбулентност на потока. Активиращата енергия за останалите изследвани смеси е в диапазона $74,7 \text{ kJ/mol} - 95,2 \text{ kJ/mol}$, характерни за кинетичната област. Най-ефективните мерки, за увеличаване на скоростта са повишаване на температурата, увеличаване на размерите на реакционната повърхност и повишаване порестостта на пробата.

Резултатите от кинетичните изследвания на прахове от електростоманодобивното производство (смес 4-6), показват, че с повишаване на количеството използван редуктор в съотношения от 1:1 до 1:2.5,

активиращата енергия се повишава от 74,7 kJ/mol до 95,2 kJ/mol. Тази разлика се обяснява с излишъка на въглерод. По-голямото количество използван редуктор всравнение с над стехиометрично изчисленото, добавя допълнително активираща енергия, тъй като процесът продължава по реакцията на газификация на въглерода.



Фиг. 16. Изменение на активиращата енергия при използване на смеси от отпадни продукти от добивната металургия

Стойностите на активиращата енергия дават възможност да се определят факторите влияещи върху интензифицирането на физикохимичните процеси.

5 Математическо моделиране

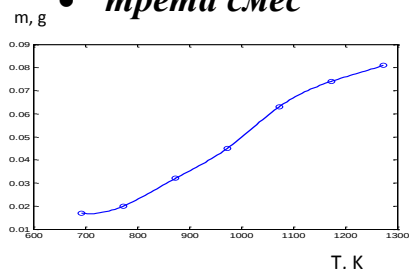
За изследване на обектите често се използват математически модели [169, 170], т.е. съотношението, установяващо количествена връзка между изходните величини.

Факторът, по който са избрани подходящите модели, е най-малката остатъчна сума на дисперсията. Използва се именно дисперсията (S) поради факта, че един от признаците, спрямо който се изменят параметрите е температурата T, (K).

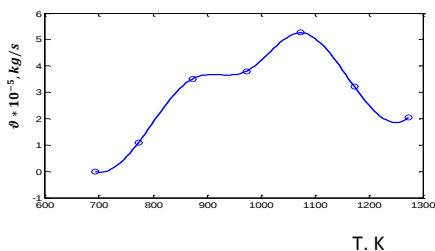
Сплайн интерполацията илюстрира вариацията на параметрите при разглежданите смеси, но не ни дава информация за изменението на действителната функция. В автореферата са представени резултатите от математическото моделиране на кинетичните показатели на трета смес, съдържаща отпадъчни материали от трите производства: доменно, конверторно и електростоманодобивно. В дисертационната работа са изложени математическите модели за всички изследвани смеси.

Графичното представяне на предсказаните стойности на сплайн апроксимацията за стойностите на масата (m , g), скоростта ($v \cdot 10^{-5}$, kg/s) и степените на превръщане (α , %) в зависимост от температурата на трета смес са представени на фиг. 17 ÷19. Регресионни модели от първа до пета степен са представени на фиг. 20 ÷37. На таблици от 4 до 6 са систематизирани регресионните коефициенти и стойностите на дисперсията на моделите.

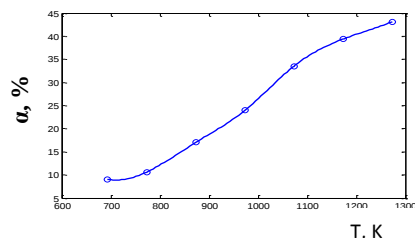
● **трета смес**



Фиг. 17. Зависимост на масата (m , g) от температурата (K).



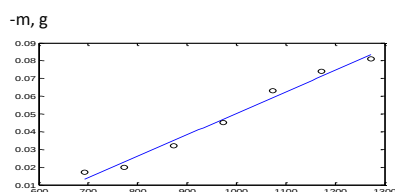
Фиг. 18. Зависимост на скоростта ($v \cdot 10^{-5}$, kg/s) от температурата (K).



Фиг. 19. Зависимост от степента на превръщане (α , %) от температурата (K).

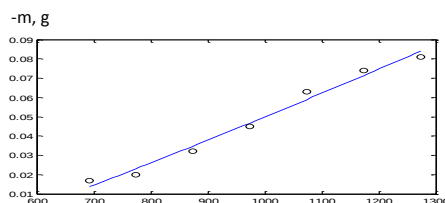
Математичният модел за трета смес се описва най-добре с уравнения от трети ред за функциите $m=f(T)$ с дисперсия $S= 0.013$ и $\alpha=f(T)$ с отчетена дисперсия $S= 0.3711$. Функцията $v \cdot 10^{-5}=f(T)$ се описва най-добре с модела от втори ред, при него е постигната дисперсия $S= 0.4053$.

Регресионен анализ за стойностите на **масата (m, g)** в зависимост от температурата на **трета смес**. Предсказаните стойности и изведените уравнения на модела от първи до пети ред са представени на графики от фиг 20 до фиг 25.



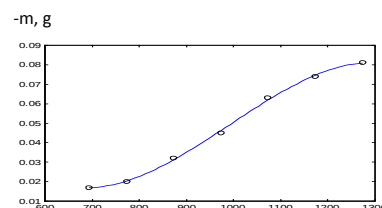
Т. К

Фиг. 20. Графично изобразен модел от първи ред
 $y=b(1)+b(2).x(i)$



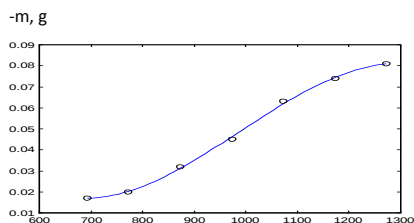
Т. К

Фиг. 21. Графично изобразен модел от втори ред
 $y=b2(1)+b2(2).x(i)+b2(3).x(i)^2$



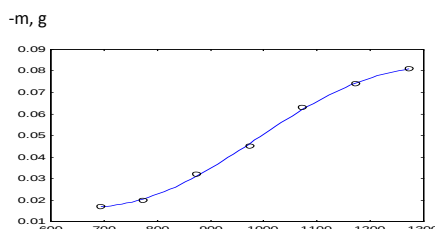
Т, К

Фиг.22. Графично изобразен модел от трети ред
 $y=b3(1)+b3(2).x(i)+b3(3).x(i)^2+b3(4).x(i)^3$



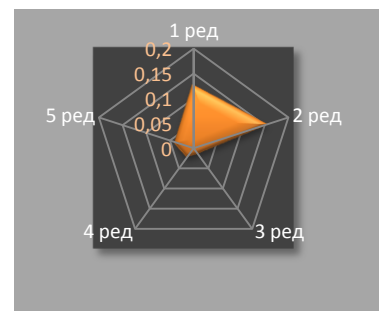
Т. К

Фиг. 23. Графично изобразен модел от четвърти ред
 $y=b4(1)+b4(2).x(i)+b4(3).x(i)^2+b4(4).x(i)^3+b4(5).x(i)^4$



Т, К

Фиг. 24. Графично изобразен модел от пети ред
 $y=b5(1)+b5(2).x(i)+b5(3).x(i)^2+b5(4).x(i)^3+b5(5).x(i)^4+b5(6).x(i)^5$

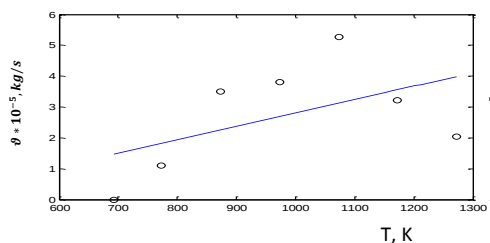


Фиг. 25. Графично представяне на изменението на дисперсията на моделите от първи до пети ред за $m=f(T)$

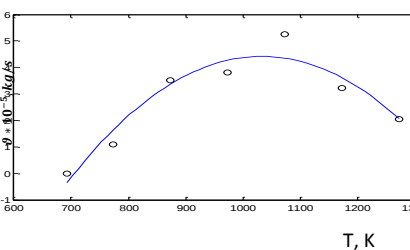
Таблица 4. Регресионни коефициенти за моделите за $m = f(T)$

Трета смес					
К-ти	1 ред				

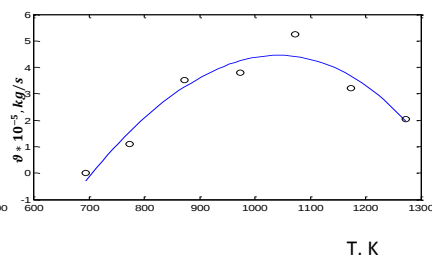
Регресионен анализ за стойностите на **скоростта** ($v \cdot 10^{-5}$, kg/s) в зависимост от температурата на **трета смес**. Предсказаните стойности и изведените уравнения на модела от първи до пети ред са представени на графики от 26 до фиг 31.



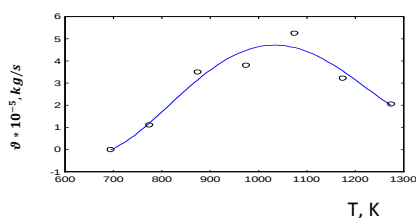
Фиг. 26. Графично изобразен модел от първи ред
 $y=b(1)+b(2).x(i)$



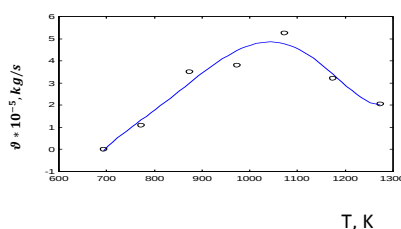
Фиг. 27. Графично изобразен модел от втори ред
 $y=b2(1)+b2(2).x(i)+b2(3).x(i)^2$



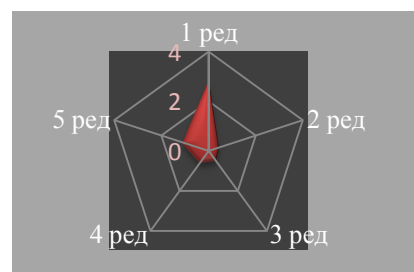
Фиг. 28. Графично изобразен модел от трети ред
 $y=b3(1)+b3(2).x(i)+b3(3).x(i)^2+b3(4).x(i)^3$



Фиг. 29. Графично изобразен модел от четвърти ред
 $y=b4(1)+b4(2).x(i)+b4(3).x(i)^2+b4(4).x(i)^3+b4(5).x(i)^4$



Фиг. 30. Графично изобразен модел от пети ред
 $y=b5(1)+b5(2).x(i)+b5(3).x(i)^2+b5(4).x(i)^3+b5(5).x(i)^4+b5(6).x(i)^5$

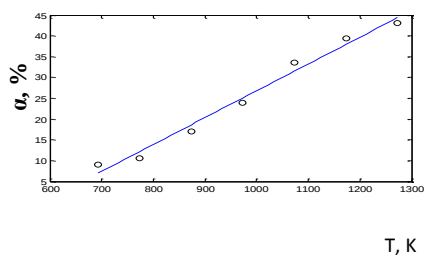


Фиг. 31. Графично представяне на изменението на дисперсията на моделите от първи до пети ред за $v \cdot 10^{-5}=f(T)$

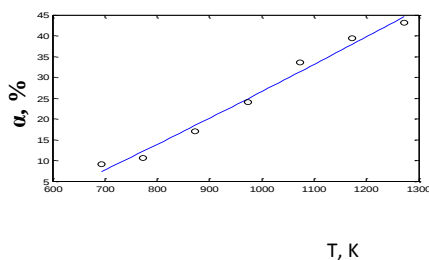
Таблица 5. Регресионни коефициенти за моделите за $v \cdot 10^{-5} = f(T)$.

Трета смес					
К-ти	1 ред	2 ред	3		

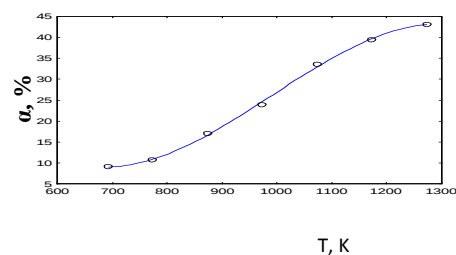
Регресионен анализ за стойностите на **степените на превръщане (α , %)** в зависимост от температурата на **трета смес**. Предсказаните стойности и изведените уравнения на модела от първи до пети ред са представени на графики от фиг 32 до фиг 37.



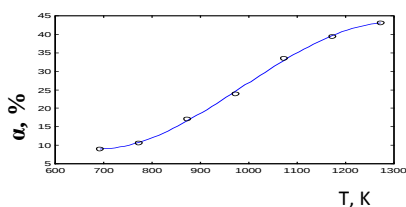
Фиг. 32. Графично изобразен модел от първи ред
 $y=b(1)+b(2).x(i)$



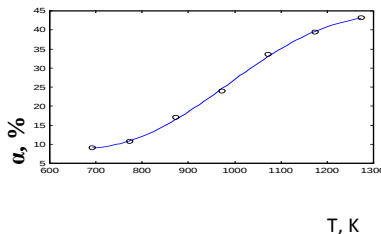
Фиг. 33. Графично изобразен модел от втори ред
 $y=b2(1)+b2(2).x(i)+b2(3).x(i)^2$



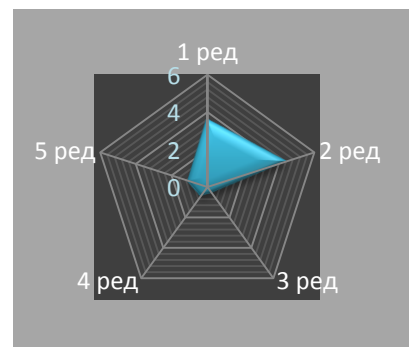
Фиг. 34. Графично изобразен модел от трети ред
 $y=b3(1)+b3(2).x(i)+b3(3).x(i)^2+b3(4).x(i)^3$



Фиг. 35. Графично изобразен модел от четвърти ред
 $y=b4(1)+b4(2).x(i)+b4(3).x(i)^2+b4(4).x(i)^3+b4(5).x(i)^4$



Фиг. 36. Графично изобразен модел от пети ред
 $y=b5(1)+b5(2).x(i)+b5(3).x(i)^2+b5(4).x(i)^3+b5(5).x(i)^4+b5(6).x(i)^5$



Фиг. 37. Графично представяне на изменението на дисперсията на моделите от първи до пети ред за $\alpha = f(T)$

Таблица 6. Регресионни коефициенти за моделите за $\alpha = f(T)$.

Трета смес					
К-ти	1 ред	2 ред	3 ред	4 ред	5 ред
b(1)	-37.662316 43952314	-31.97547963 993522	2.447341132461		

6. Изчисляване на набор от шихти, съдържащи смеси от отпадни материали, чрез използване на симулационен модел на агломерационни процеси

За анализ на процеса на производство на агломерационна шихта е използвана моделирана симулационна програма „Aglprice”, проверена и ползвана в заводски условия.

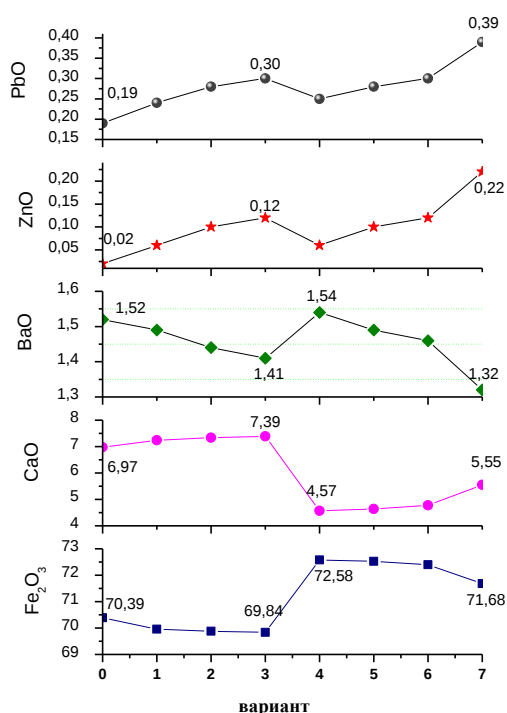
Отпадъчната смес се състои от агломерационен прах -33.80 % от електрофилтрите, доменен прах- 35.88 %, конверторен прах- 28.32 % и електростоманодобивен прах- 2%. Процентното съотношение в сместа е избрано в зависимост от средногодишното им получаване. Химичният състав на използваните шихтови материали е представен на таблица 7.

Таблица 7. Химичен състав на използваните шихтови материали, %

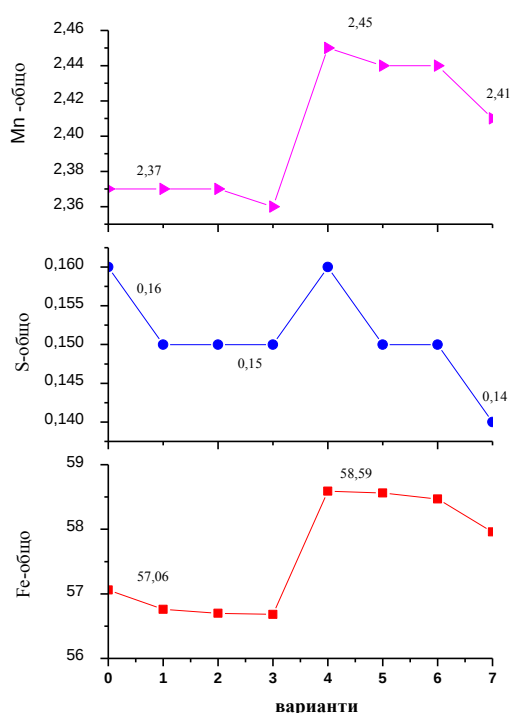
състав	Щабелна смес	Варовик	Горивна смес	Агломерационен прах	Доменен прах	Конверторен прах	Електростоманодобивен прах	Смес	Шлам
Fe ₂ O ₃	55.90	-	2.67	55.36	42.35	62.84	44.32	52.59	52.14
FeO	19.16	0.09	2.49	16.48	-	10.26	7.30	8.62	13.24
FeS	0.14	-	0.78	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	2.56	1.99	14.50	5.46	12.48	4.75	9.06	7.85	3.95
Al ₂ O ₃	0.99	0.92	6.46	1.31	12.11	0.51	0.94	4.95	0.54
CaO	3.52	53.39	2.14	5.34	7.72	9.41	15.05	7.54	11.14
MgO	2.16	0.59	0.31	0.76	1.03	1.03	4.21	1.00	0.91
MnO	2.90	-	0.33	1.14	2.10	5.74	11.61	3.00	0.91
P ₂ O ₃	0.02	-	-	0.07	0.13	0.07	0.29	0.10	2.47
ZnO	0.02	-	-	-	-	0.64	4.01	0.26	0.97
PbO	0.18	-	-	1.02	1.55	0.07	1.95	0.96	1.08
CuO	0.04	-	-	0.06	0.04	0.13	0.31	0.08	0.03
BaO	1.45	0.28	-	2.31	4.09	-	-	2.25	-

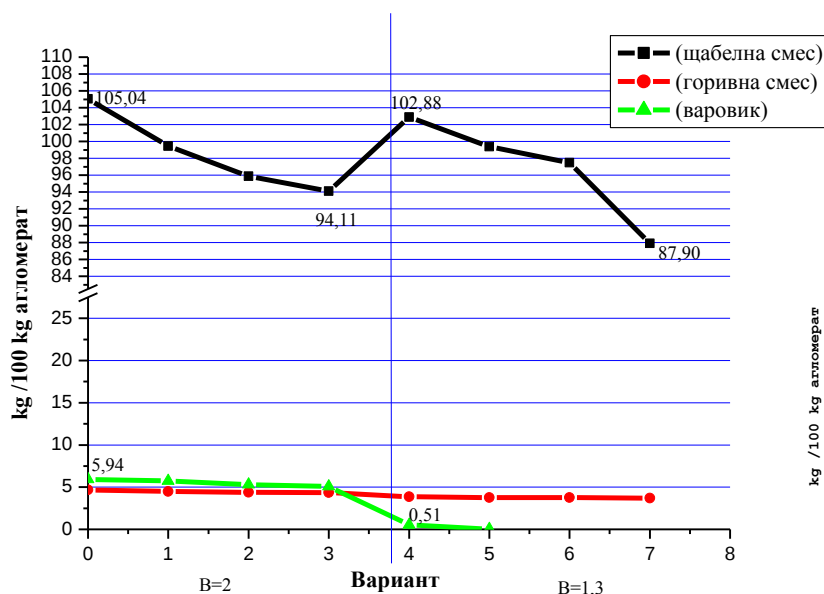
разходът на шлам се изменя за вариантите, както следва: 1 вариант- 4 %, 2 вариант - 8 % и 3 вариант – 10 %. Варианти от 4 до 7 се състоят от по 2 % отпадна смес, а шламът се изменя от 4, 8, 10 и 20 %.

Вариациите в химичния състав на получените агломерати се виждат на фиг. 38, а на фиг. 39 е представен прогнозиранят оперативен анализ на агломератите по компоненти. От фигурите се вижда, че съдържанието на Fe_2O_3 при варианти от 1 до 3 намалява незначително спрямо базовия вариант от 70,39 % до 69,84 %. При вариантите с по-ниска основност, съдържанието на Fe_2O_3 се повишава средно с около 2 %. От химичния състав, най-голямо изменение се наблюдава при ZnO и PbO , като техните съдържания достигат до 0,22 за ZnO (при съдържание в базовия агломерат- 0,02%) и до 0,39 % за PbO (при базово съдържание-0,19 %). Тази зависимост се дължи на технологичната връзка със повишения разход на използваните отпадни материали.

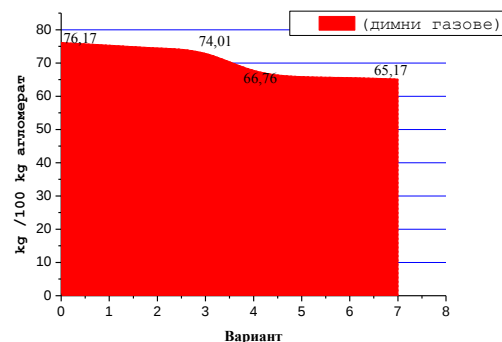


Фиг. 38. Химичен състав на получените агломерати, %.





Фиг. 40. Изменение на щабелната смес, горивната смес и варовика от приходната част на материален баланс, kg/100 kg агломерат



Фиг. 41. Изменение на разходната част на димните газове, kg/100kg агломерат

Разходът на щабелна смес намалява от 105,04 до 87,90 kg/100 kg агломерат (при 7 вариант), поради повишения разход на отпадните материали – отпадна смес и шлам, които частично заместват желязосъдържащата щабелна смес. Поради намаления разход на варовик (а при варианти 6 и 7 той не се използва), разходът на гориво намалява от 4,67 до 3,70 kg/100 kg агломерат. В разглежданите варианти, с повишаване на дела на отпадните материали, получените димни газове намаляват. Това вероятно е следствие от понижения разход на гориво и варовик, което от своя страна намалява и количеството на продуктите в газовата фаза от дисоциация на карбонатите.

Данните от прогнозните показатели на производство са представени на фиг. 42.



относителната производителност се повишават, това повишава и сменната производителност на лентата.

7. Провеждане на експериментални лабораторни агломерационни спичания

За да се проследи влиянието на различните отпадни материали при използването им в процеса на агломериране са проведени осем спичания. На фиг. 43 е показан лабораторния пелетизатор, използван за смесване и окомкване на шихтовите материали. На фиг. 44 е представена агломерационната чаша, в която са провеждани спичанията, а на фиг. 45 - макроструктурата на получения агломерат.

Отношението на материалите в шихтата е съгласно предварително направените изчисления (фиг. 40).

Времето на спичането варира между 15-16 мин., като изключение прави седми агломерат -19 min. Изменението на вакуума под скарата, в процеса на спичане на аглошихтите, съдържащи отпадни материали от добивната черна металургия, е представено на фиг. 46, а изменението на температурата на изходящите газове - на фиг. 47. При спичането на агломератите, вакуумът под скарната решетка е в границите 520 – 530 mm H₂O. Температурата на изходящите газове в края на агломерационния процес при базовия вариант е 310 °С. При останалите варианти температурата варира между 320°С (1 агломерат) до 380 °С (5, 7 агломерат) и 400 °С (3, 4 агломерат). На фиг. 48 е представено количественото разпределение на получения агломерат по фракции.



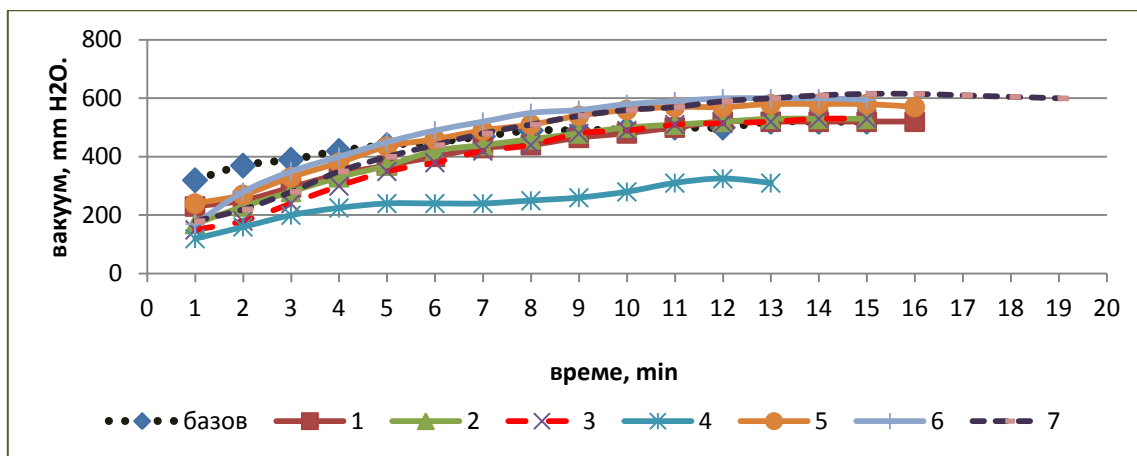
Фиг. 43.
Лабораторен пелетизатор



Фиг. 44.
Агломерационна
чаша



Фиг. 45. Макроструктура
на получения агломерат



Съгласно съществуващата класификация на Милер, получените агломерати, с използване в аглошихтата на 2 kg смес от отпадни прахове и шламови и над 10 kg шлам на 100 kg агломерат, имат едропореста структура с неравномерно разпределени пори. Това показва, че процесът е протекъл с по-големи загуби при агломериране, вероятно следствие на недостатъчно време на окомкване при подготовката на аглошихтата. Структурата на агломератите при варианти 1, 2, 4 и 5 е ситнопореста гъбеста с равномерно разпределени в обема на агломерата пори (2-4 mm). В структурата на спека са разпределени кристални, полукристални и стъклофазы с неравномерна повърхност. Те съдържат значителни пори с различни форми. Външните им части са по-добре кристализирали, и са по-плътни, а вътрешните - имат поресто-зърнеста и шлаковидна текстура.

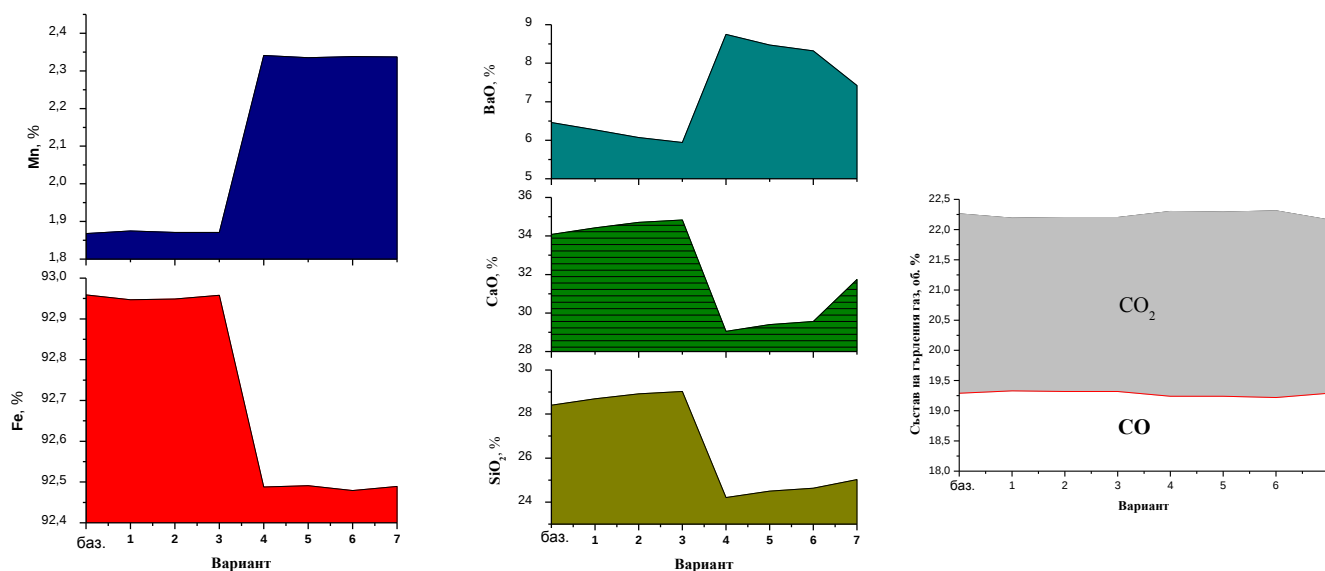
При спазване на оптимални съотношения на железните оксиди, внасянето на конверторния шлам, съвместно с вторичните оксидни примеси от шихтата, формира високоякостен агломерат, удовлетворяващ нуждите на доменния процес. Същевременно с това се постига висока газопроницаемост на спичания слой, вследствие на което се увеличава вертикалната скорост на спичане.

Експерименталните спичания показват, че е възможно производството на агломерат с използване на отпадни материали от добивната черна металургия. Параметрите на спичане са в нормите и варират в тесни граници. Процентът на годен агломерат, получен чрез спичане на ситните железорудни материали е приемлив.

8. Моделиране на процеса за получаване на чугун в доменна пещ

За проследяване влиянието на отпадните материали върху технологичните параметри на доменния процес е използван математичен модел на доменен процес - симулационна компютърна програма "Balprog". Материалите и използваните условия са аналогични на производствените. Използваните технологични параметри при симулационния модел са: основност – 1,2, температура на вдухвания въздух – 1000 °C, Si – 0.7 %, Mn – 2 %, O₂ – 21 % и влага – 1 %. С цел по-доброто онагледяване, основните изменящи се компоненти от химичния състав на получените чугун и шлака са представени на фиг. 49. Вариантите от 1 до 3 са разработени с използване на смес с 20% пелети с подчертан кисел характер (пелети "Полтава"), и съответен агломерат от посочените на фиг. 48.

Редукционната способност на газовете в доменната пещ се оценява по отношението между CO₂ и CO. Това съотношение за изследваните варианти, представено на фиг. 50, се запазва в допустими отклонения. Разликите са породени от понижения разход на варовик, тъй като сравнителният анализ е направен при постоянно съдържание на кислород и не са използвани допълнителни горива.



а) чугун
Фиг. 49. Химичен състав на теоретично получените чугун и шлака, %

б) шлака

Фиг. 50. Съотношение CO2/CO в състава на гърления газ, об. %

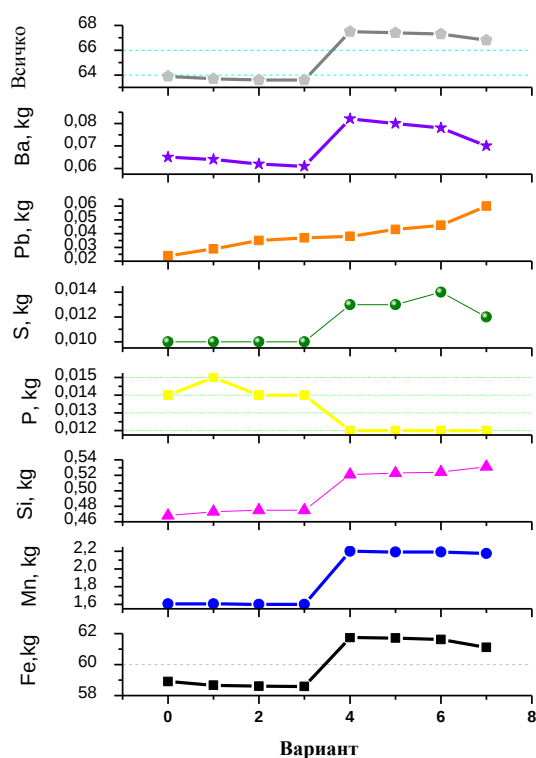
От химичния състав се вижда, че при предварително зададените съдържания на Si и Mn съставът на получените чугу

количеството на кокса се понижава до 48,87 kg. Количеството на получената шлака, при втората група варианти, е средно с 2 kg / 100 kg чугун по-ниско.

Таблица 8. Материален баланс на доменния процес.

Приход kg / 100 kg чугун					Разход kg / 100 kg чугун					общо	
		варовик	кокс	агломерат	въз-дух	чугун	шлака	гърлен газ	друг и	разлика	
Б	Смес с 20 % Пелети	1,89	49,42	159,63	167,66	99,99	30,06	246,73	1,01	0,79	378,59
1		1,64	49,48	160,27	167,98	99,99	30,49	246,99	1,11	0,80	379,37
2		1,53	49,43	160,40	167,75	99,99	30,47	246,65	1,21	0,80	379,11
3		1,47	49,43	160,48	167,75	100,00	30,45	246,63	1,25	0,80	379,13
4		1,32	48,92	157,62	165,60	100,00	27,73	243,69	1,25	0,78	373,45
5		1,29	48,90	157,72	165,56	100,00	27,73	243,61	1,34	0,78	373,47
6		0,92	48,81	157,95	165,12	99,99	27,70	242,92	1,40	0,78	372,80
7		0,00	48,87	159,34	165,45	100,00	28,34	242,87	1,67	0,79	373,66

За получаването на съпоставими данни за производителността на пещи с различен обем се използва показател КИПО. Колкото по-добре работи една доменна пещ, толкова по-малък обем е необходим за производство на един тон чугун в денонощие, толкова по-малък е коефициентът на КИПО. При първата група варианти стойността на КИПО е $0,581 \text{ m}^3 \text{ ден/t}$, докато при втората група тази стойност достига при 6^{-ти} вариант $0,574 \text{ m}^3 \text{ ден/t}$. Показателят КИПО за най-добре работещите доменни пещи в Украйна и Япония е около 0,4, докато само

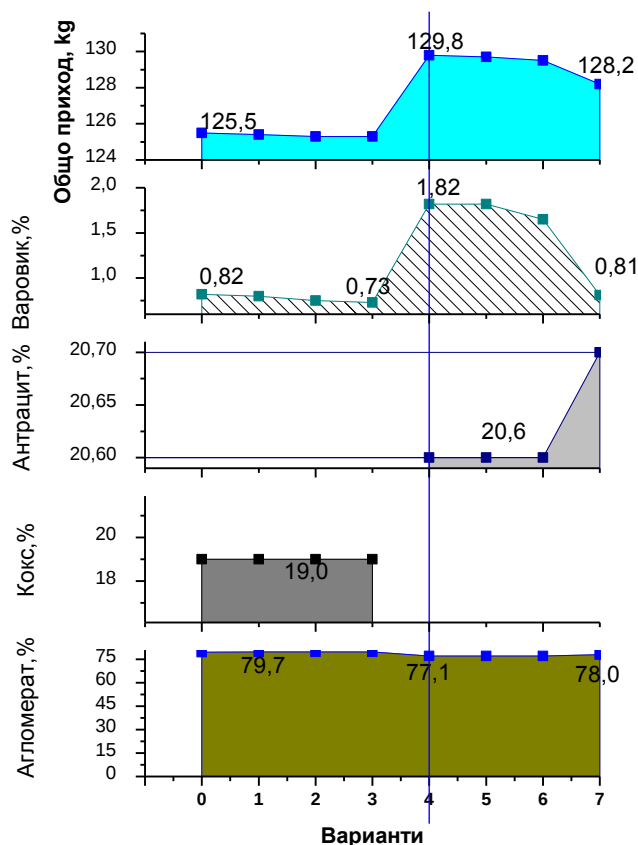


Фиг. 52. Количество и химичен състав на чугун, получен в рудноелектро-термична пещ

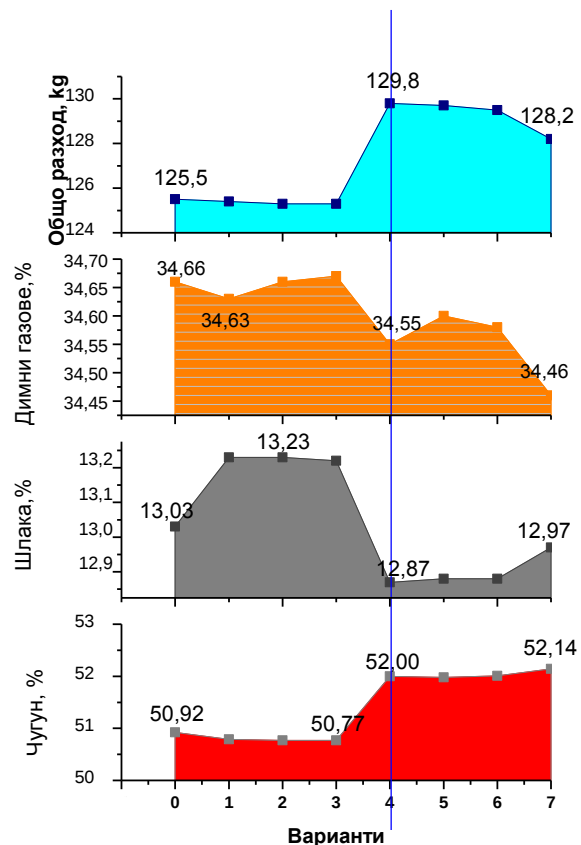
По-високият теоретичен добив на чугун, с около 4 kg/100 kg агломерат, е при вариантите от 4-7. Антрацитните въглища имат по-високо съдържание на Fe-общо, в сравнение с кокса, което до някъде обяснява тази разлика. Вариантите, използващи кокс имат по-високо съдържание на фосфор ~0,022 % и по-ниско съдържание на сяра – при варианти базов и първи – 0,016 %, а при вариант 2 – 0,015 %. Вариантите от 4 до 7 съдържат по 0,018 % фосфор и 0,021 % сяра. Вариантите, използващи най-високо количество шлам в агломерата съдържат по-високо количество мед, като най-високи стойности има вариант 7. При всички варианти в получения чугун няма цинк, поради факта, че той почти на 100 % преминава в газовата фаза.

На фиг. 53, графично е представено процентното разпределение на изходните шихтови

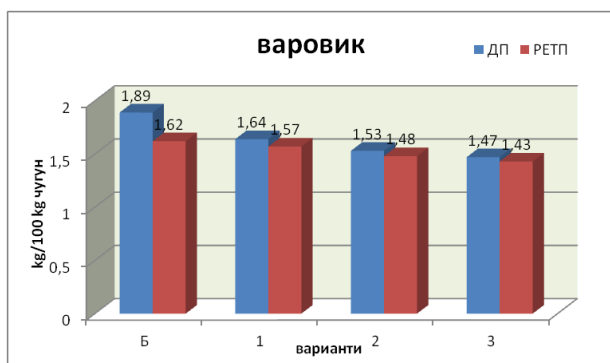
материали, необходими за преработване на 100 kg агломерат. На фиг. 54 се виждат разпределения



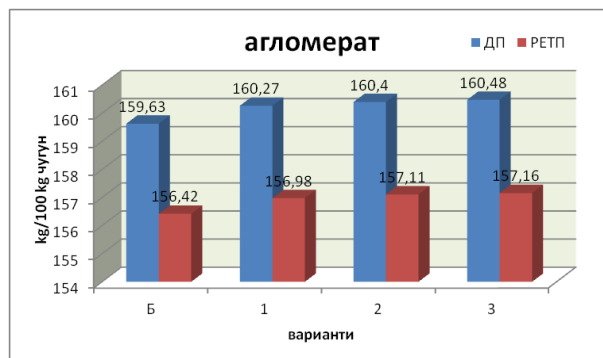
Фиг. 53. Материален баланс на рудноелектротермичен процес -разход, %



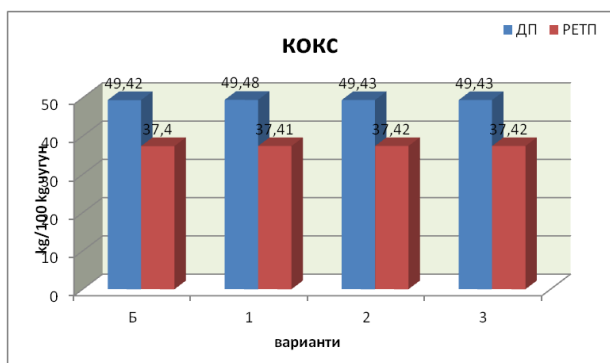
по-ниски сравнение с тези, получени в доменно производство. Всичко това оказва влияние върху получената шлака, която е по-малко, при вариантите с рудноелектротермично получаване на чугун, с около 5 kg/100 kg чугун.



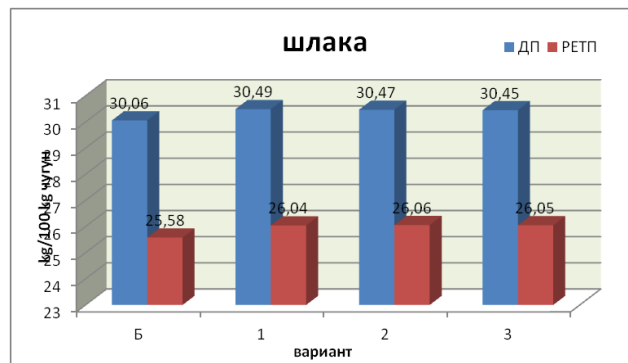
Фиг. 55. Разход на варовик, kg/100kg чугун



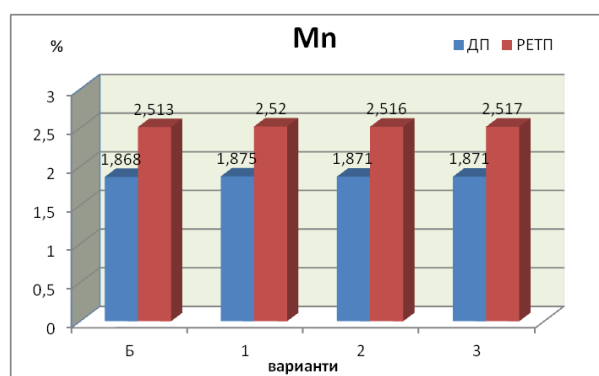
Фиг. 56. Разход на агломерат, kg/100kg чугун



Фиг. 57. Разход на кокс, kg/100kg чугун



Фиг. 58. Получена шлака, kg/100kg чугун



11. Експериментално получаване на чугун в рудноелектротермична пещ

От направените изчисления при материалния баланс на рудноелектротермичния процес, изчислени в kg/ 100 kg агломерат, са подбрани два варианта. Първият е базовият вариант, с който са проведени две плавки. Останалите три плавки са проведени с пети вариант. Този вариант съдържа агломерат, в състава на който са включени 2 kg отпадна смес (съдържаща агломерационен прах -33.80 %, доменен прах- 35.88 %, конверторен прах- 28.32 % и електростоманодобивен прах-2%) и 8 kg шлам на 100 kg агломерат с основност 1.3. Този агломерат е най-подходящ поради факта, че в състава си съдържа най-добро количество смес от отпадни дисперсни материали и шлам. Съгласно извършените изчисления при този вариант, теоретично би могло да се получи чугун в рудноелектротермична пещ с използване на антрацитни въглища, като частичен заместител на кокса. На таблица 9 са представени експерименталните данни при дозирането на шихтовите компоненти, както и полученото количество метал и шлага на проведените плавки. На фиг. 60 се вижда ширване на пещта по време на работа, а на фиг. 61 -монофазната дъгова електропещ в процес на изпускане на сплавта.



Фиг. 36. Ширване на пещта



Фиг. 37. Разливане на сплавта

Таблица 9. Количество на шихтови материали използвани за експериментално получаване на чугун в рудноелектротермична пещ. Количество получен метал и шлага

№	Шихтови материали					Метал, kg	Шлага, kg
	Агломерат, kg	Пелети, kg	Кокс, kg	Антрацит, kg	Варовик, kg		
1.	16	4	5	-	0.20	9.7	4.5
2.	16	4	5	-	0.20	10.4	3.7
3.	20	-	3	3	0.40	11.8	4.2
4.	20	-	3	3	0.40	12.6	3.9
5.	20	-	3	3	0.40	12.6	4.1

При първите две плавки основността на агломерата е 2, което налага и използването на по-киселите пелети. При плавките от 3 до 5 основността е 1,3 и при него се използва замяна на кокса с антрацитни въглища. Кратността на шлаката е в порядъка от 0,31 (при четвърта плавка) до 0,46 (при първа плавка). На таблица 10 е представен химичният състав на получения метал.

Таблица 10. Химичен състав на получения метал, %.

№	Елементи	Fe	Si	Cu	S	Mn	Al
1.	Метал 1	91.47	0.71	0.04	0.02	2.3	0.31
2.	Метал 2	91.86	0.68	0.03	0.02	2.4	0.28
3.	Метал 3	91.46	0.68	0.05	0.02	2.87	0.29
4.	Метал 4	91.34	0.78	0.09	0.03	2.26	0.31
5.	Метал 5	91.38	0.76	0.09	0.02	2.31	0.32

Полученият чугун е с повишено съдържание на манган, което би могло да го причисли към високомангановите чугуни, но съгласно *ЗН27-4-86 – I* той е *обикновен*. Съставът на тази марка чугун е Si – 0,5-1,00 %; Mn - < 3,50 %; P - < 0,15 % и S < 0,05 %. Приблизително относителният разход на електроенергия е 9,84 kWh/kg. Получените резултати показват, че отпадъчните полидисперсни материали биха могли да се използват под формата на смес, след уедряване чрез агломерация, за получаване на чугун в рудноелектротермични пещи.

Оползотворяването на отпадъчните материали от добивната металургия, ще доведе до намаляване на специфичния разход на изходните суровини под формата на желязнорудни концентрати, руди, флюси и гориво вследствие на рециклирането на праховете и шламовете. Утилизацията на отпадъчните прахове и шламовете от металургичните производства води до запазване на природните ресурси и подобряването на качеството на околната среда, чрез премахване на депата и площадките за временното им съхранение.

Изводи

1. Изследвани са отпадни продукти, генерирани от газоочистните съоръжения на добивната черна металургия, като е определен химичният и гранулометричен състав, плътността и магнитната фракция. Праховете и шламовете са изследвани рентгеноструктурно. Отпадните прахове и шламовете са охарактеризирани като ситнозърнести, с магнитна фракция от 96,56% до 99,24 % и с преобладаващо съдържание на фазата на магнетита. Изключения в изследванията са констатирани при пробата от доменно производство. Оценката на отпадните прахове и шламовете дава основа за следващи изследвания в насока пирометалургично преработване.
2. За изследване условията на редукция и изясняване на най-вероятното протичане на процесите в металургичния агрегат праховите проби от агломерационно, доменно, конверторно и електростоманодобивно производство са изследвани термодинамично. За комплексното им преработване са разработени и изследвани смеси от тях. Изведена е функцията за енергията на Гибс $\Delta G_T = f(T)$ за определен температурен интервал (973-1173). Определена е температурата на начало на редукция на отпадните прахове и шламовете и на смеси от тях, като са посочени температурите на екзо- и ендотермичните ефекти. Резултатите показват, че редукционните процеси при повечето проби протичат до образуване на FeO.
3. Отпадните прахове и шламовете, имат сложен състав и свойства, което обяснява необходимостта от изследване на механизма и кинетиката на редукционните процеси. Активиращата енергия е специфична величина за всеки продукт и определя характера на процеса. Активиращата енергия за изследваните смеси се движи в диапазона 74,7 kJ/mol - 95,2 kJ/mol. Това показва, че процесите при тези смеси протичат в кинетичната област. Изключение прави смес 3, съдържаща отпадни продукти от доменно и конверторно производство, където стойността на $E_a=15,3$ kJ/mol. При тази смес процесите протичат в дифузионната област. Определянето на лимитиращия стадий ни дава насока за факторите влияещи върху интензифицирането на физикохимичните процеси.
4. Установена е най-висока степен на редукция – 67,43 % при смес №1, съдържаща конверторен шлам 88% и коксов ситнеж 12%. Добавянето на електростоманодобивен шлам в смес №3 не влияе съществено върху степента на редукция. Установено е също, че най-високата степен на редукция е при електростоманодобивния прах в съотношение с редуктор (твърд въглерод) 1:2.

5. Термодинамичните и кинетични резултати на изследваните отпадни прахове и шламове установяват възможността за индивидуална и комплексна преработка. При наличие на отпадни продукти от завод с пълен металургичен цикъл е обосновано комплексното им преработване под формата на смес в такова съотношение съгласно тяхното генериране. Температурата на начало на редукция на смес 3, съдържаща отпадни прахове от всички производства е 883 K, скоростта на редукция е $v = 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$, при степен на редукция 43,13 % и активираща енергия 85,0 kJ/mol.
6. Въз основа на експериментално получените кинетични данни са създадени математични модели с избран подход на регресионен анализ и сплайн апроксимация. Статистическите оценки на кинетичните параметри на изследваните проби и полученият регресионен модел са надеждни и изразяват реално съществуващи корелационни връзки. Изведените уравнения могат да се използват при планиране на експеримент или регулиране на технологичен параметър. Уравненията са приложими за тези или за близки на тях по състав материали.
7. Чрез симулационно моделиране е изследвана възможността за оползотворяване на смес от отпадни прахове и шламове в аглошихта в количества 2 kg/100 kg агломерат и шлам в количества 4, 8, 10 kg при основност 2 и 4, 8, 10 и 20 kg с основност 1,3. Химичният състав на получените агломерати се колебае в тесни граници, близки до производствените. Резултатите показват, че количеството на ZnO и PbO се повишава при вариантите съдържащи шлам 10 kg и 20 kg/100 kg агломерат. Теоретичните изчисления показват, че вариантите могат да имат реално промишлено приложение.
8. Изследвана и лабораторно доказана е възможността, за практическо получаване на агломерат с оползотворяване на отпадни прахове и шламове от добивната черна металургия. Експериментално получените резултати потвърждават теоретично моделираните варианти. Параметрите на спичане се изменят в тесни граници, близки до базовите. Средно около 30 % от получения агломерат е със фракционен състав над 30 mm. Съставът на получените агломерати не се отличава значително от производствените.
9. Теоретично, на база математично моделиране на процеса, е изследвана възможността за получаване на чугун в доменна пещ с преработване на агломерати съдържащи отпадни прахове и шламове с вариация на основността. Резултатите от изчисленията показват възможност за преработване на отпадните продукти, но поради повишеното количество цветни метали, при вариантите с използване на 10 и 20 % шлам в

аглошихтата, те не са подходящи за производствено получаване на чугун в доменна пещ.

10. На база математични модели е изследвана възможността, за преработване на получените агломерати съдържащи отпадни прахове и шламове, за производство на чугун в рудноелектротермични пещи вместо в доменни пещи. Паралелно с това е изследвана възможността за частична замяна на кокса като редуктор с антрацитни въглища (варианти 4-7). Полученият чугун е подходящ за последваща преработка, с ниско съдържание на сяра, фосфор (0,2 %) и цветни метали.

11. Установена е експериментално, в полупромишлени лабораторни условия, възможността за получаване на чугун в рудноелектротермична пещ. Резултатите показват повишено съдържание на манган, което би могло да го причисли към високомангановите чугуни, съгласно маркировката ЗН27-4-86.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Резултатите от цялостната експериментална работа в дисертационния труд представляват принос в решаване на важния технологичен и екологичен проблем за оползотворяване на отпадните прахове и шламове, генерирани от добивните производства на черната металургия.

Установена е термодинамичната възможност за редукция на отпадни прахове и шламове, генерирани от добивната черна металургия, както и на смеси от тях. Изведена е експериментално функция за енергията на Гибс $\Delta G_T = f(T)$, която може да бъде използвана и за други отпадни материали със сходен химичен състав.

За първи път е определена активиращата енергия на смеси от прахове и шламове генерирани от различните добивни производства. Изяснен е лимитиращият стадий и са посочени най-ефективните мерки за повишаване на скоростта на протичане на процесите. Получените термодинамични и кинетични данни и зависимости, са приложими за тези или на близки на тях по състав отпадни прахове и шламове.

За първи път е изведен регресионен модел, описващ корелационната зависимост между кинетичните показатели във функция от температурата при редукция на отпадни прахове и шламове. Получените уравнения изведени въз основа на реални експериментални данни позволяват бърза математическа обработка на изследваните или сходни по състав отпадни продукти.

Теоретично изчислена и експериментално потвърдена е възможността за използване, като шихтов агломерационен компонент на смес от отпадни

дисперсни материали, генерирани от добивната черна металургия и шлам при основност 2 в количества 4, 8, 10 kg/100 kg и при основност 1,3 в количества 4, 8, 10, 20 kg/100 kg. Показано е, че всички варианти са подходящи за преработване до чугун в доменно производство, като най-добри показатели се постигат при съдържание в аглошихтата на 2 kg смес от отпадни дисперсни материали и до 10 kg шлам на 100 kg агломерат.

Нов момент е пълното балансово, материално и топлинно моделиране на процеса за получаване на чугун в рудно-електротермична пещ с използване на нестандартни шихтови материали, включващи отпадни прахове и шламове от добивната черна металургия. При по-ниска цена на електроенергията и доказана икономическа целесъобразност, всички разгледани варианти могат да се използват за реално получаване на чугун в рудноелектротермична пещ.

Предвид повишаващите се количества на генерираните отпадни прахове и шламове и наличието на редица депа и хранилища, в това число и в България, изследваните модели могат да се използват за индивидуална или комплексна преработка на отпадните материали, в насока цялостното им оползотворяване.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

1. Rossitza Paunova, Daniela Grigorova, Maxim Marinov, "GIBBS ENERGY OF REDUCTION WITH SOLID CARBON OF THE WASTE EMISSION OF EXTRACTION BULGARIAN METALLURGY", V Congress of the Metallurgists of Macedonia, 17-20 September 2008 Ohrid.
2. Rossitza Paunova, Daniela Grigorova, Dimitar Damgaliev, „KINETICS CHARACTERISTICS OF REDUCTION WITH SOLID CARBON OF THE WASTE DUSTS OF STEELMAKING PRODUCTION”, Fifth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies, MMT-2008, Ariel, Israel, September 8-12, 2008, p 2.-55 p 2.-64
3. Daniela Grigorova, Tsvetan Tsanev, Maxim Marinov, UTILIZATION OF WASTE POWDER AND SLUDGE IN IRON ORE SINTERING PROCESS, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 49, Iss. 6, 2014, pp 615-620.
4. Daniela Grigorova, Maxim Marinov, Rossitza Paunova, ELECTRIC-ARC-CARBOTERMIC PROCESSING OF AGGLOMERATED WASTE DISPERSAL MATERIALS FROM FERROUS METALLURGY, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 49, Iss. 6, 2014, pp 610-614.